

УДК 543.42

## **АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В БИООБЪЕКТАХ С УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНТЕНСИФИКАЦИЕЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ**

*Н.Н.Гончарова, Г.Б.Недвецкая, Н.А.Загорулько, Н.Е.Бархатова*  
Иркутский государственный университет, химический факультет  
664003, Иркутск, К.Маркса, 1  
*galina@chem.isu.ru*

Поступила в редакцию 5 декабря 2003 г.

Предложена доступная в широкой аналитической практике методика атомно-абсорбционного определения селена в биологических объектах с ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки. Методика применена к анализу селеносодержащих лекарственных препаратов.

**Гончарова Надежда Николаевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физических методов анализа химического факультета Иркутского государственного университета (ИГУ), заведующая межфакультетской лабораторией атомного оптического спектрального анализа.

**Область научных интересов:** аналитическая химия; атомный оптический спектральный анализ объектов окружающей среды; разработка методик атомно-абсорбционного определения элементов в почвах и биологических объектах с ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки.

**Автор 133 публикаций и двух авторских свидетельств.**

**Недвецкая Галина Борисовна** – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета ИГУ.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, электрохимические методы анализа – анализ органических и неорганических веществ в неводных растворах потенциометрическим методом, а также атомный спектральный анализ объектов окружающей среды в почвах и биологических объектах.

**Автор 56 публикаций.**

**Загорулько Наталья Александровна** – студентка 5 курса химического факультета ИГУ.

**Бархатова Надежда Евгеньевна** – студентка 4 курса химического факультета ИГУ.

Селен является одним из 19 жизненно необходимых (эссенциальных) элементов. Биологическая роль селена в организме весьма значительна [1]. Его недостаток может приводить к патологиям сердечно-сосудистой и иммунной систем, а также к ряду заболеваний. Для лечения селендефицита применяют биологически активные пищевые добавки с добавлением селена и лекарственные препараты, приготовленные, в частности, на основе растительных материалов, в том числе клубней топинамбура. Но селен одновременно является и токсичным элементом, поэтому назначение селеносодержащих препаратов таит в себе опасность передозировки при неконтролируемом применении.

Все это выдвигает особые и жесткие требования к аналитическому контролю содержания селена в биологических объектах. Требуются доступные методы анализа с высокой точностью и экспрессностью определения селена.

Экспрессность определения селена в биологических объектах лимитируется временем, затрачиваемым на подготовку проб к анализу. Проблему быстрого разложения таких проб для атомно-абсорбционного определения позволяет решить автоклавный способ вскрытия [2]. Но в жестких условиях автоклавной минерализации не исключена возможность синтеза органических производных селена по типу селенхелатов или аналогов органических соединений серы. Известно,

что остатки углерода в растворе мешают определению селена [3]. Эффективным способом пробоподготовки биообъектов для определения селена является также термическое разложение пробы в токе кислорода и водяного пара [4]. Но это создает определенные трудности экспериментального воплощения способа.

Анализ литературных данных [5, 6] и выполненные нами ранее исследования [7, 8] показали, что более доступным решением аппаратного и методического обеспечения интенсификации пробоподготовки является ультразвуковое воздействие, позволяющее значительно сократить время подготовки пробы и повысить правильность результатов анализа.

Целью данных исследований являлась разработка методики извлечения селена в кислотный раствор с ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** Определение содержания селена проводили на атомно-абсорбционном спектрометре "AAS-1" (Karl Ceiss, Германия). Источником излучения селена служила лампа с полым катодом (ООО "Союзцветметавтоматика", г. Москва); аналитическая линия селена 196,1 нм. В качестве атолизатора использовали пламя пропан – воздух.

Ультразвуковое извлечение селена в кислотный раствор осуществляли с помощью ультразвуковой установки УЗУ-0,25 с ванной (сила тока  $I = 0,6$  А, частота  $F = 18$  кГц).

**Реагенты и растворы.** Для проведения эксперимента использовали концентрированные кислоты марки х.ч.: азотную, хлорную, хлористоводородную и их смеси.

Головной градуировочный раствор селена с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> готовили из государственного стандартного образца (ГСО) состава раствора селена 1000 мг/дм<sup>3</sup> (Специальное конструкторско-технологическое бюро Физико-химического института им. Богатского, г. Одесса). Рабочие градуировочные растворы селена получали разбавлением головного 1 н раствором азотной кислоты.

Параллельно в работе использовали набор рабочих растворов, приготовленных из лекарственного препарата "Неоселена" (НПЦ "Исинга", г. Чита), представляющего собой 0,05 % раствор селенита натрия.

**Ход анализа** Выбор условий измерения атомной абсорбции селена проводили на растворах "Неоселена" при различных соотношениях рас-

ходов газов пламени и положениях светового потока от лампы с полым катодом над основанием горелки. Оптимальные условия измерения получены при скорости подачи пропана 15 л/ч для используемого расхода воздуха 260 л/ч и при высоте рабочей зоны пламени 3 мм над основанием горелки.

В основу методики и техники проведения ультразвуковой пробоподготовки был положен разработанный нами ранее способ экспрессного аналитического контроля ртути и других тяжелых металлов в почвах и биологических объектах [7, 8]. Пробы массой 250 или 500 мг взвешивали в бюксах с притертой крышкой, заливали 5 мл смеси кислот, помещали в ванну ультразвуковой установки и обрабатывали ультразвуком (УЗ). Затем к пробам приливали 20 мл дистиллированной воды и воздействовали УЗ еще 1 мин для гомогенизации. Полученные растворы фильтровали и использовали для анализа.

### Результаты анализа и их обсуждение

Выбор оптимальной кислотной среды для ультразвукового извлечения проводили на пробах клубней топинамбура с добавкой селена, воздействуя УЗ в течение 3 мин. При этом использовали различные концентрированные и разбавленные смеси азотной кислоты с хлорной или хлористоводородной.

Результаты измерения сигнала абсорбции в полученных растворах, вызванные неселективным поглощением света на аналитической длине волны линии селена и селективным поглощением свободных атомов селена представлены в табл. 1. Как видно из этих данных, неселективное поглощение света при разбавлении кислотных сред уменьшается.

Наибольшее соотношение сигнал/шум наблюдается для смеси концентрированных кислот ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ ) = (3 : 1), разбавленной в 5 раз. Поэтому данная кислотная среда была выбрана для атомно-абсорбционного определения селена. Преимуществом ее также является возможность одновременного определения селена с тяжелыми металлами из одного раствора.

Изучение правильности определения селена было проведено способом стандартных добавок на растворе "Неоселена" (прямое определение) и таблетированных лекарственных препаратов "Вита-селен" и "Селен-актив" после ультразвукового извлечения с использованием водных градуировочных растворов. "Вита-селен" (ООО "В-мин", Московской области) представляет собой таблетированный порошок из

клубней топинамбура с добавкой селена ("Неоселен"). "Селен-актив" является биологически активной пищевой добавкой, разработанной радиологическим научным центром РАМН в со-

трудничестве с научным центром Всемирной организации здравоохранения. В этом препарате селен встроен в органическую молекулу антиоксиданта.

Таблица 1

Результаты измерения абсорбции селена (отн. ед) после УЗ извлечения в различных кислотных средах (время облучения ультразвуком 3 мин)

Сигнал абсорбции	Степень разбавления смеси				Соотношение кислот			Степень разбавления смеси	
	$\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$				$\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$			$\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4 = 3 : 1$	
	1	2	3	5	2 : 1	3 : 1	4 : 1	2	3
Неселективное поглощение	13	10	6	3	12	15	16	9	5
Селективное поглощение	$13 \pm 3$	10	10	11	11	11	11	10	$13 \pm 3$

Результаты оценки правильности результатов анализа представлены в табл. 2. Содержание элемента в пробах  $C_0$  было найдено способом добавок для каждого препарата. Разность между найденными  $C_2$  и введенными  $C_1$  значениями концент-

рации добавки селена  $\Delta C = C_2 - C_1$  была сопоставлена с доверительным интервалом определения селена  $\delta_{\Delta C}$ . Как видно из табл. 2, значения  $\Delta C$  не превышает  $\delta_{\Delta C}$ , что свидетельствует о незначимости систематической погрешности определений.

Таблица 2

Оценка правильности определения селена в лекарственных препаратах способом стандартных добавок

Изучаемый препарат		Введено селена, мг/дм <sup>3</sup> $C_1$	Найдено селена, мг/дм <sup>3</sup>		$\Delta C$	$S_{\Delta C}$	$\delta_{\Delta C}$
Наименование	$C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>		$C_{\text{сд}}$	$C_2 = C_{\text{сд}} - C_0$			
"Неоселен"	5,0	10	15	10	0,0	0,51	1,0
		15	20	15	0,0	0,68	1,4
		20	24	19	- 1	0,84	1,7
"Вита-селен"	3,0	4	7,8	4,8	+0,8	1,18	2,6
		8	11,8	8,8	+0,8	1,7	3,8
		12	15,6	12,6	+0,6	2,24	5,0
"Селен-актив"	2,0	4	6,0	4	0,0	0,88	2,0
		8	11	9	+1,0	1,54	3,4
		12	14,5	12,5	+0,5	2,05	4,6

$S_{\Delta C}$  – стандартное отклонение находили как корень квадратный из суммы квадратов стандартных отклонений содержаний с добавкой  $C_{\text{сд}}$  и без добавки  $C_0$  ( $S_{\Delta C} = \sqrt{S_{\text{сд}}^2 + S_0^2}$ ) с учетом относительного стандартного отклонения  $\bar{S}_r$  ( $f$ ), приведенного в табл.3.

Некоторые результаты анализа лекарственных препаратов приведены в табл. 3. Здесь же дана краткая характеристика исследуемых объектов, относительное стандартное отклонение  $\bar{S}_r$  при числе степеней свободы  $f$  и среднее содержание в препарате из  $n$  определений с доверительным интервалом. Согласно этим данным, приведенное в инструкциях по применению препаратов содержание селена попадает в доверительный интервал среднего содержания эле-

мента, найденное по предложенной методике.

Разработанный способ ультразвуковой интенсификации пробоподготовки биологических объектов для определения содержания селена применен в сочетании с пламенным атомно-абсорбционным анализом. Электротермическая и гидридная атомизация позволят решить проблему повышения чувствительности определения селена и, следовательно, анализа биологических проб с более низким его содержанием. Способ мож-

но рекомендовать для различных методов анализа, использующих растворы проб, в том числе для

атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 3

Результаты определения содержания селена в лекарственных препаратах после ультразвукового извлечения

Препарат	Паспортная характеристика	n	S <sub>r</sub> (f)	Найдено содержание селена
"Неоселен" (прямое определение)	2,3 мг Se в 10 см <sup>3</sup>	4	0,03 (23)	2,29 ± 0,07 мг в 10 см <sup>3</sup>
"Вита-селен"	50 мкг Se в 1 таблетке массой 250 мг	10	0,14 (10)	51 ± 5 мкг в 1 таблетке
"Селен-актив"	50 мкг Se в 1 таблетке массой 250 мг	8	0,14 (10)	44 ± 5 мкг в 1 таблетке

Использование отечественных ультразвуковых установок не требует больших капитальных затрат, поэтому способ является экономичным

и доступным для проведения пробоподготовки при массовых биомониторинговых исследованиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков В.В. Биологическое значение селена / В.В.Ермаков, В.В.Ковальский. М.: Наука, 1989. 592 с.
2. Седых Э.М. Электротермическое атомно-абсорбционное определение селена в геохимических и растительных объектах после автоклавного разложения и сорбционного концентрирования / Э.М.Седых, А.Н.Баннх, М.М.Остронова и др. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48, № 3. С. 526 – 535.
3. Избаш О.А. Определение селена при биомониторинге / О.А.Избаш, Ю.А.Карпов, Т.В.Плетенева, О.А.Ширяева // Зав. лаборатория. 1992. Т.58, № 9. С.3 - 9.
4. Избаш О.А. Атомно-абсорбционное определение селена в биообъектах с предварительным выделением в газовую фазу методом отгонки / О.А.Избаш, Е.С.Данилин, Ю.А.Карпов, О.А.Ширяева // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 5. С.487 - 490.
5. Кумина Д.М. Метод извлечения элементов из растений в раствор с использованием ультразвука / Д.М.Кумина, Л.В.Карякин, И.Ф.Грибовская // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40, № 11. С.1184 – 1187.
6. Чмиленко Ф.А. Интенсификации пробоподготовки при определении элементов примесей в пищевых продуктах / Ф.А.Чмиленко, Н.А.Бакланов // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, №1. С.6 – 16.
7. Гончарова Н.Н. Ультразвуковое разложение проб для экспрессного определения ртути и других тяжелых металлов / Н.Н.Гончарова, Ю.А.Бухарова, Т.В.Кузнецова и др. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, № 12. С.1238 – 1243.
8. Гончарова Н.Н. Атомно-абсорбционное определение ртути и других тяжелых металлов в почвах и биологических материалах после ультразвукового разложения / Н.Н.Гончарова, Т.В.Жилыева, Т.И.Утенкова, Ю.А.Бухарова // Аналитика и контроль. 1999. № 3. С.43 – 48.

\* \* \* \* \*

#### ATOMIC-ABSORPTIVE DETECTION OF SELENIUM IN BIOLOGICAL OBJECTS AFTER ULTRASONIC DECOMPOSITION

N.N.Goncharova, G.B.Nedvetskaya, N.A.Zagorulko, N.E.Barkhatova

*This report presents a system of atomic-absorptive detection of selenium in biological objects after ultrasonic decomposition, widely used in analytical sphere. This system has been applied to selenium drug analysis.*